Über die Kondensationsprodukte zyklischer Ketone mit Azeton.

Inaugural-Dissertation

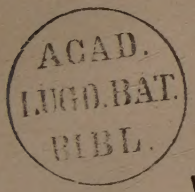
zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität

zu Göttingen



vorgelegt von

Wolff Frhr. von Rechenberg
aus Miltitz b. Leipzig.

Göttingen 1913.
Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei
(W. Fr. Kaestner).

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1912.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinem Vater.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Göttingen von Januar 1912 bis Oktober 1912 auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Wallach nochmals meinen ergebensten Dank für die mannigfaltige wissenschaftliche Anregung und liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.

Einleitung.

Schon früher wurde festgestellt, daß sich zyklische Ketone mit Azeton mit Hilfe alkalischer Reagentien kondensieren lassen. So hatte Wallach[1]) 1,3-Methylzyklopentanon mit Azeton in Reaktion gebracht. Das erhaltene Keton hatte er nicht weiter untersucht. Dann hatte er auch das durch die Wallachsche Spaltung des Pulegon leicht erhältliche 1,3-Methylzyklohexanon mit Azeton kondensiert[2]). Ein eindeutiger Strukturbeweis ließ sich aber damals nicht geben. Er hatte anfangs noch mit Kalilauge als Kondensationsmittel gearbeitet, wodurch das Verfahren durch die lange Dauer der notwendigen Einwirkung — es dauerte ungefähr vier Wochen — sehr umständlich und zeitraubend war. Dann aber hatte er ein stärkeres Reaktionsmittel gefunden, das Natriumäthylat; die Dauer des Prozesses wurde dadurch auf einige Tage herabgesetzt und es ergab sich ein reineres Produkt.

Der Körper, der sich so durch Kondensation von Metamethylzyklohexanon und Azeton bildete, war von Wallach wegen seiner Beziehungen zu dem Pulegon Orthoisopulegon genannt worden.

---

1) Ber. **29** (1896) 1597.
2) Ber. **29** (1896) 2955, Annal. **300** (1898) 275.

Mir war nun die interessante Aufgabe gestellt worden, die Untersuchungen über dieses Keton wieder aufzunehmen und den Reaktionsverlauf bei der Kondensation aufzuklären. Welches Resultat sich auch dabei ergeben hätte, es mußte den Anstoß zu weiteren interessanten Untersuchungen geben.

Ich fand nun bei diesen Arbeiten ein ganz überraschendes Ergebnis, das sich auch bei anderen Ketonen des Sechsringsystems bestätigen ließ, das aber im Widerspruch mit Versuchen, die Bouveault am Fünfring gemacht hatte, zu stehen schien. Bouveault hatte nämlich 1,2-Methylpentanon auf dieselbe Weise mit Azeton kondensiert und darauf seine Kampferphoronsynthese aufgebaut, ohne einen Strukturbeweis seines synthetischen Ketons zu geben.

Um diese Widersprüche aufzuklären, wurden alle einfachen zyklischen Ketone systematisch auf ihren Reaktionsverlauf bei der Kondensation mit Azeton untersucht, wobei sich das interessante Resultat ergab, daß alle drei in Betracht kommenden Ringsysteme: Fünfring, Sechsring, Siebenring verschieden wirken und ein anderes Endprodukt ergeben.

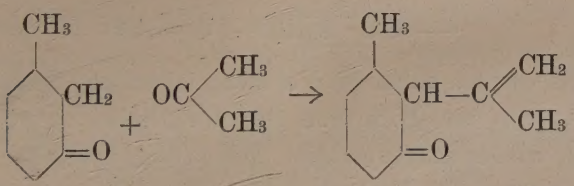
Über diese Arbeiten sei im folgenden der Reihe nach berichtet.

Theoretischer Teil.

Kondensation von Azeton mit Zyklopentanon und 1,3-Methylzyklopentanon.

Die Möglichkeit, Azeton mit Ketonen des Fünfringsystems zu kondensieren, hatte schon Wallach[1]) bewiesen.

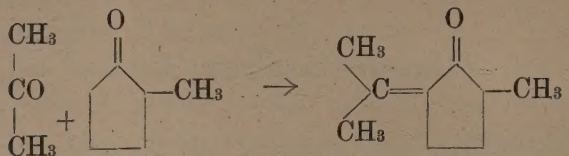
Dieser hatte 1,3-Methylpentanon mit Azeton kondensiert, hatte aber eine Strukturformel für das erhaltene Keton nicht aufgestellt. Inzwischen aber hatte er Kondensationsversuche am Sechsring mit 1,3-Methylhexanon in Angriff genommen[2]), und dabei die Vermutung ausgesprochen, daß die Reaktion im folgenden Sinne verlaufe:



Dann hatte Bouveault[3]) die Versuche Wallachs am Fünfringsystem wieder aufgenommen, nahm aber das, was Wallach als nicht unwahrscheinlich bezeichnet

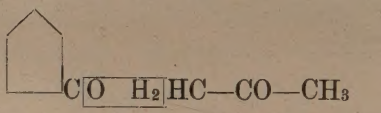
1) Ber. **29** (1896) 1601.
2) Annal. **300** (1898) 267.
3) Bull. Soc. Chim. (III) **23** (1900) 160.

hatte, als fest erwiesen an. Er ging dabei vom 1,2-Methylzyklopentanon aus und baute auf diesen Kondensationsvorgang seine Synthese des Kampferphorons auf, indem er folgenden Reaktionsverlauf annahm:



Die gefundenen Konstanten stimmen auch mit denen des natürlichen Kampferphorons überein. Durch oxydativen Abbau suchte er aber seine Angaben nicht zu stützen.

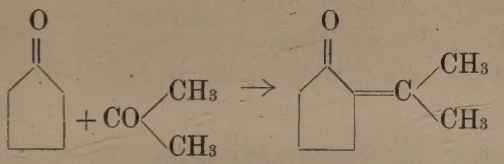
Da ich nun bei den Versuchen mit Zyklohexanonen ganz anders gebaute Körper festgestellt hatte, lag es nahe, Analogieschlüsse in Bezug auf den Verlauf beim Fünfringsystem zu ziehen und anzunehmen, daß auch hier das Azeton den Wasserstoff und das Ringketon den Sauerstoff liefert.



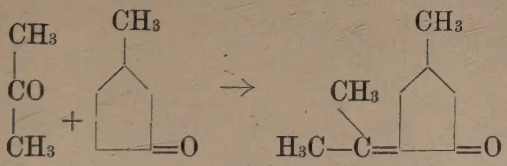
Es wurden daher die Versuche, zyklische Pentanone mit Azeton mit Hilfe von Natriumäthylat zu kondensieren, wieder aufgenommen. Ich arbeitete hierbei nach der späteren Wallachschen Angabe[1]), die nur wenig abgeändert wurde. Entsprechend der größeren Reaktionsfähigkeit der Pentanone wurde das Reaktionsgemisch nur verhältnismäßig kurze Zeit stehen gelassen. Es entsteht dann in ziemlich guter Ausbeute ein Keton von der Formel $C_8H_{12}O$, wenn man vom nicht methy-

1) Ann. **300** (1898) 275.

lierten Pentanon ausgeht, und $C_9H_{14}O$, wenn man von einem Methylpentanon ausgeht. Und zwar reagiert dabei der Sauerstoff des Azetons mit zwei Wasserstoffatomen des Fünfrings, wie im folgenden durch oxydativen Abbau bewiesen wird. Auch über die Stellung der Isopropylgruppe zur Methylgruppe des 1,3-Methylpentanons wurde durch Oxydation sicherer Aufschluß erlangt. Die Reaktion verläuft hiernach folgendermaßen:



bezw.



Unklar bleibt nur noch die Lage der Doppelbindung. Betrachtet man jedoch die Molekularrefraktion, so fällt sofort das starke Inkrement der ungesättigten Ketone in die Augen.

Mol. Refr. des Isopropylidenzyklopentanons

ber. für $C_8H_{12}O$ F	gef.
M 36,61	37,69

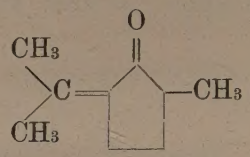
Mol. Refr. des Isokampferphorons

ber. für $C_9H_{14}O$ F	gef.
M 41,22	42,43

Ein so bedeutendes Inkrement ist nach allen bisherigen Beobachtungen nur bei einer Lage der Doppelbindung

möglich, wie sie oben dargestellt ist, nämlich bei semizyklischer Bindung.

Das Kondensationsprodukt des Zyklopentanon stellt also ein Isopropylidenzyklopentanon dar, während man das des 1,3-Methylzyklopentanon als 1,4-Isokampferphoron bezeichnen könnte. Das Kampferphoron wird ja bekanntlich[1]) durch die Formel

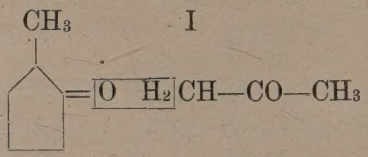


ausgedrückt.

Durch Reduktion mit kolloidalem Palladium werden die ungesättigten Ketone in gesättigte übergeführt.

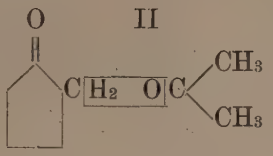
Um die Konstitution der Verbindung und den gesamten Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurde das gesättigte Keton, das Dihydroisokampferphoron, der Oxydation unterworfen, um es zu einer bekannten Säure abzubauen.

Für den Verlauf der Kondensation sind folgende Möglichkeiten vorhanden: Der Karbonylsauerstoff des Rings tritt mit zwei Atomen Wasserstoff des Azetons in Reaktion:



1) Königs u. Eppens, Ber. 25 (1892) 260, 810.

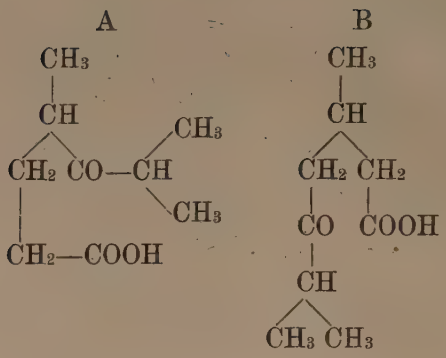
oder es reagiert der Sauerstoff des Azetons mit einer der Karbonylgruppe des Pentanon benachbarten Methylengruppe:



Dabei ist dann noch beim 1,3-Methylzyklopentanon die Frage zu erörtern, welche Methylengruppe bevorzugt wird: die zwischen der Karbonyl- und Methylgruppe oder die in Metastellung zur Methylgruppe liegende.

Hier konnte allein eine vorsichtige geführte Oxydation Auskunft und Klarheit über den Reaktionsverlauf und über die entstandenen Kondensationsprodukte geben. Deshalb wurde das reduzierte Keton, das Dihydroisokampferphoron, zuerst mit Hypobromit längere Zeit geschüttelt. Würde es sich um die Formel I handeln, so müßte Bromoform oder Tetrabromkohlenstoff abgespalten werden.

Da keiner von beiden Körpern in den Reaktionsprodukten festgestellt werden konnte, wurde Formel I schon unwahrscheinlich. Zur weiteren Untersuchung der Frage wurde eine Oxydation mit Chromsäure in Angriff genommen. Es bildete sich dabei eine Ketosäure, die in bezug auf den Schmelzpunkt ihres Semikarbazons und ihres Oxims merkwürdige Übereinstimmung mit der aus Pulegen und Dihydropulegenon dargestellten aufweist. Eine Analyse stellte die Formel $C_9H_{16}O_3$ fest. Es kann sich nur um eine der folgenden beiden Säuren handeln:

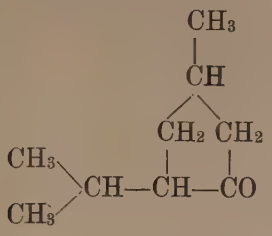


Eine Konstitution des Ketons mit einer Azetonylgruppe in der Seitenkette nach Schema I ist dadurch ausgeschlossen, denn dann hätte das Keton Essigsäure abspalten müssen und wäre in eine Säure mit niederer Kohlenstoffzahl übergegangen, da die Oxydation natürlich in dem schon mit Sauerstoff beladenen C-Atom, d. h. an der Karbonylgruppe eingegriffen hätte. Somit war mit dem Auffinden dieser Säure bei der Chromsäureoxydation die Konstitution II bewiesen. Es mußte nun weiter untersucht werden, ob bei der Kondensation die Isopropylgruppe in Ortho- oder Metastellung zur Methylgruppe tritt.

Zur Klärung dieser Frage wurde die Säure weiter mit Chromsäre oxydiert. Die Jodoformreaktion bewies die Abspaltung von Azeton. Die jetzt entstandene Säure, der die Analyse die Formel $C_6H_{10}O_4$ gab, mußte entweder α- oder β-Methylglutarsäure sein, je nachdem die Ketosäure durch die Formel A oder Formel B zum Ausdruck kommt, und es sich dementsprechend um ein Keton A_1 oder B_1 handelt. Die Oxydation mußte dabei wieder bei der Ketogruppe eingesetzt haben.

Nachdem die Säure über das Silbersalz gereinigt

und mehrfach umkristallisiert worden war, ergab sich der Schmelzpunkt 85—86°. Das ist der Schmelzpunkt der β-Methylglutarsäure[1]), während die α-Methylglutarsäure schon bei 77—78°[2]) schmilzt, womit für das Dihydroisokampferphoron die Formel:



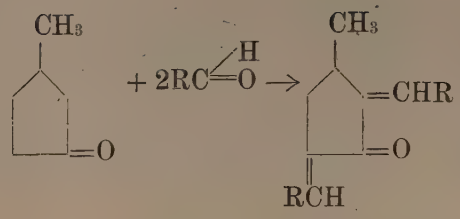
bewiesen ist.

Eine Kondensation von 1,2-Methylzyklopentanon erübrigte sich hiernach; denn dieser Körper ist schon von Bouveault als synthetisches Kampferphoron hergestellt worden und seine Annahme ist durch die Untersuchungen am Isokampferphoron hier bewiesen worden.

Da bei der Kondensation das noch wenig bekannte und untersuchte inaktive 1,3-Methylzyklopentanon verwendet wurde, wurden zur genaueren Charakterisierung außerdem Aldehydkondensationsprodukte mit diesem Pentanon dargestellt, um einen Überblick über die Verschiedenheit der Schmelzpunkte der aktiven und inaktiven Verbindungen zu gewinnen. Die Reaktion verläuft dabei in der schon früher[3]) angegebenen Art und Weise: 2 Moleküle Aldehyd treten unter Wasseraustritt in Reaktion mit zwei der Karbonylgruppe benachbarten Methylengruppen:

---

1) Komnenos. Annal. **218** (1883) 150.
2) Königs u. Eppens. Ber. **25** (1892) 266.
3) Ber. **29** (1896) 1601; Nach. d. Gött. Akad. **1907** 399 ff.

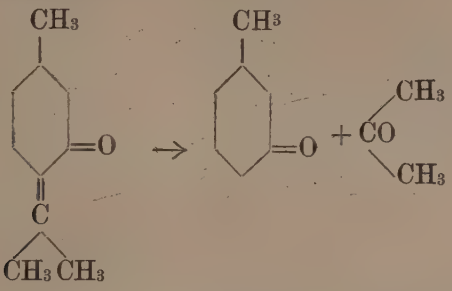


Bei dieser Gelegenheit wurde wieder beobachtet, daß die Schmelzpunkte der aktiven Verbindung durchweg tiefer als die der inaktiven liegen, womit die razenische Natur dieser inaktiven Kondensationsprodukte mit sehr großer Wahrscheinlichkeit bewiesen wird. Nur das Kondensationsprodukt des Zimmtaldehyds mit dem inaktiven Methylklopentanon schmilzt niedriger als mit dem aktiven; doch erklärt sich das vielleicht durch die große Zersetzlichkeit der entstandenen Verbindung, die auch nach mehrfachem Umkristallisieren keinen ganz reinen Schmelzpunkt ergab. Auch beim Semikarbazon ist die Schmelzpunktserhöhung nur sehr gering; das Semikarbazon des aktiven Methylpentanon schmilzt bei 184—185° und das des inaktiven bei 185°. Hier sei eine Übersicht der Schmelzpunkte der Aldehydkondensationsprodukte gegeben:

Kondensationsprodukt aus 2 Mol.	aktiv	inaktiv
Benzaldehyd	149—151°	157°
m.-Nitrobenzaldehyd	150°	174°
Anisaldehyd	193°	197—198°
Piperonal	159°	166—167°
Zimmtaldehyd	153,5°	148°

Kondensation von Zyklohexanonen mit Azeton.

Aus den in der Einleitung hervorgehobenen Gründen habe ich zuerst die Verhältnisse am 1,3-Methylzyklohexanon studiert. Wallach hatte die hydrolytische Spaltung von Pulegon in Metamethylzyklohexanon und Azeton festgestellt[1]).



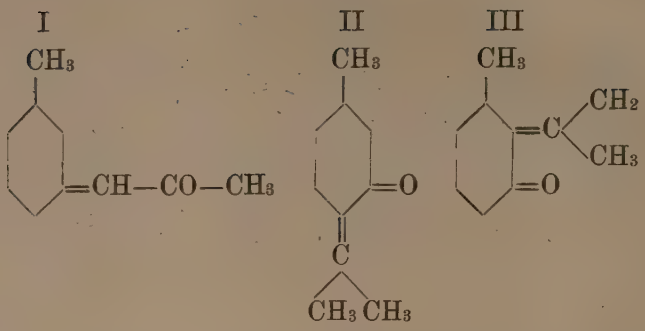
Der Gedanke lag nahe, durch Kondensation der erhaltenen Produkte eine Synthese des Pulegons zu finden, die sich dann durch Einfachheit vor der von Tiemann[2]) aus Citronellal auf Umwegen bewerkstelligten auszeichnen würde.

Das Resultat war aber ein anderes, wenn auch nicht minder interessantes. Es wurde ein dem Pulegon isomerer Körper gefunden. Seine Eigenschaften sind in der oben erwähnten Abhandlung[3]) eingehend erörtert worden.

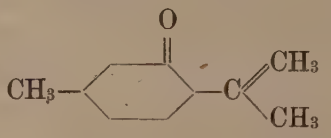
Wie die Reaktion aber verläuft, konnte damals nicht festgestellt werden. Drei Formeln kommen für dieses Kondensationsprodukt zunächst in Betracht:

---

1) Annal. **289** (1895) 338.
2) Ber. **30** (1897) 22.
3) Ann. **300** (1898) 275.



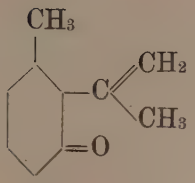
II stellt die Formel des natürlichen Pulegons dar. Da der gefundene Körper nicht mit dem natürlichen Pulegon identisch ist, kommt diese Formel in Wegfall. Aber auch I und III sind nicht wahrscheinlich. Das ungesättigte Keton $C_{10}H_{16}O$ ließ sich mit den damaligen Mitteln schwer reduzieren und ließ sich nicht hydrolytisch in Azeton und Methylzyklohexanon spalten. Auch gab es nicht bei vorsichtiger Oxydation die erwarteten und leicht nachzuweisenden Abbauprodukte. Es mußten also noch andre Formeln in Erwägung gezogen werden, die sich aber nur durch die Lage der Doppelbindung von den oben erwähnten unterscheiden konnten. Die II nahestehende Formel



ist die des inzwischen aufgefundenen Isopulegons[1]), kam also auch nicht in Frage. So nahm daher Wallach die Formel

---

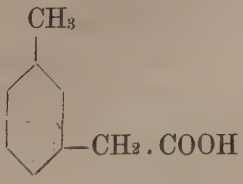
1) Tiemann u. Schmidt: Ber. **29** (1896) 915 Ber. **30** (1897) 22.



als wahrscheinlich an, da der Körper große Ähnlichkeit mit den Menthenonen zeigte. Das wurde aber durch diese Formel leicht erklärt. Wallach nannte das Keton deshalb auch Orthoisopulegon.

Die Untersuchungsmethoden sind jetzt soweit vervollkommnet und es sind soviel Erfahrungen auf diesem Gebiet gesammelt, daß bei der Wiederaufnahme der Versuche ein klarer Überblick über den Verlauf der Reaktion gegeben werden kann.

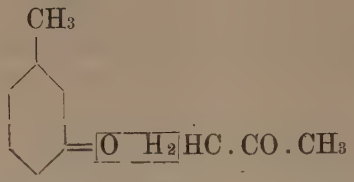
Man kann jetzt durch das Paalsche und ähnliche Verfahren derartige ungesättigte Verbindungen bequem und ohne Verlust in die gesättigten überführen. Deren Struktur läßt sich aber bedeutend leichter durch oxydativen Abbau feststellen, da die Komplikation, die durch die Doppelbindung bedingt ist, wegfällt. Besonders das Hypobromitverfahren lieferte hier ein sehr klares Resultat. Das gesättigte Keton $C_{10}H_{18}O$ läßt sich auf diese Weise glatt in die schon dargestellte 1,3-Methylzyklohexylessigsäure[1])



überführen. Es ergibt sich hiernach das interessante

1) Ber. **34** (1901) 3886.

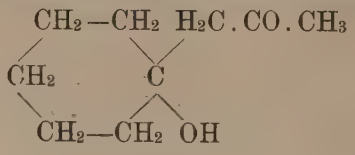
Resultat, daß das ungesättigte Keton $C_{10}H_{16}O$ nicht einen menthonartigen Aufbau zeigt, sondern sich von der Formel I ableitet. Die Kondensation verläuft also derartig, daß dabei das Ringketon den Sauerstoff und das Azeton den Wasserstoff zum Wasseraustritt liefert.



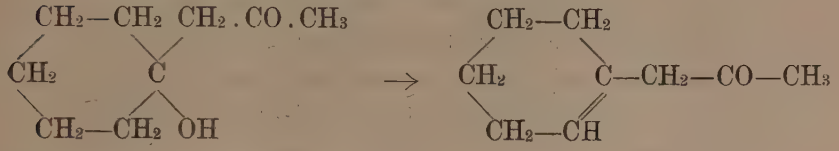
Die Reaktion verläuft also bei den Hexanonen ganz anders wie bei den Pentanonen.

Die oben erwähnten Bedenken gegen eine semizyklische Bindung, wie es die Formel I zeigt, bleiben natürlich bestehen: Das ungesättigte Keton $C_{10}H_{16}O$ ließ sich mit den damaligen Mitteln schwer reduzieren; auch die hydrolytische Spaltung war nicht zu erreichen und bei der Oxydation bildet sich nicht Brenztraubensäure, die sonst durch Phenylhydrazin leicht nachzuweisen wäre.

Aus diesen Gründen wird die Formel I unwahrscheinlich. Es liegt vielmehr der Gedanke nahe, daß die Doppelbindung des ungesättigten Ketons im Kern liegt. Man braucht sich, um diese Erscheinung zu erklären, nur den Reaktionsverlauf zu vergegenwärtigen. Der Kondensation unter Wasseraustritt muß eine Addition der beiden Komponenten vorausgehen



Nach welcher Seite nun die Wasserabspaltung erfolgt, ist, wie man sieht, nicht vorherzusagen. Sie kann ebensogut nach dem Kern hin erfolgen.



Dies ist hier zweifellos der Fall. Diese Formel wird allen Anforderungen gerecht und die Gründe, die gegen eine semizyklische Bindung sprechen, finden ihre Erklärung. Besondere Wahrscheinlichkeit aber erhält die Formel durch die Molekularrefraktion: Die ungesättigten Ketone zeigen fast gar kein Inkrement, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	Hexenaceton	1,2-Methylhexenazeton
Mol. Refr. gef.:	41,34	45,95
ber. für	$C_9H_{14}O$ 41,22	$C_{10}H_{16}O$ 45,82

	1,3-Methylhexenazeton	1,4-Methylhexenazeton
Mol. Refr. gef.:	45,97	46,06
ber. für	45,82	45,82.

Man braucht die hier gefundenen Werte nur mit denen zu vergleichen, die sich bei den Kondensationsprodukten des Fünfringsystems ergeben haben, um sofort zu sehen, daß semizyklische Bindung nicht vorliegt. Alle unsere bisher gewonnenen Beobachtungen über die Molekularrefraktion sprechen dagegen. Es wäre höchstens der Fall denkbar, daß in dem Reaktionsgemisch die semizyklisch gebundene Form nur in sehr geringer Menge auftritt und deshalb schwer nachzuweisen ist.

Im Folgenden soll nun über den Gang der Untersuchung bei den einzelnen Zyklohexanonen berichtet werden.

Bei Zyklohexanon und den in Meta- und Parastellung methylierten Zyklohexanonen ging die Kondensation ohne Schwierigkeit von statten. Aus dem Zyklohexanon entsteht dabei das Zyklohexenazeton, das sich bequem zum Zyklohexylazeton reduzieren läßt. Zyklohexylazeton ist schon von Wallach[1]) und von Freundler[2]) dargestellt worden. Wallach hatte es durch Destillation eines Gemisches von zyklohexylessigsaurem und essigsaurem Kalk erhalten, während Freundler es aus Hexahydrobenzylmagnesiumjodid und Azetaldehyd gewonnen hatte. Es entsteht dabei zuerst ein sekundärer Alkohol, der durch Oxydation in das gesuchte Keton übergeht. Freundler findet denselben Siedepunkt wie Wallach (197° gegen 198—200°) aber einen bedeutend höheren Schmelzpunkt des Semikarbazons (182,5 gegen 165—166°). Ich fand den Schmelzpunkt des Semikarbazons bei 171°,5. Es zeigt sich hier der bei Semikarbazonen schon einige Mal beobachtete Fall, daß der Schmelzpunkt je nach Art des Erhitzens schwankt.

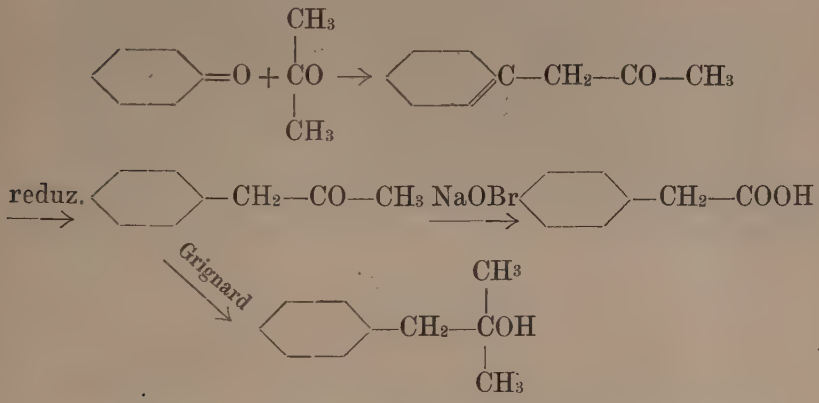
Die Oxime sowohl des gesättigten wie des ungesättigten Ketons sind flüssig.

Mit Hypobromit liefert das Zyklohexylazeton in guter Ausbeute die Zyklohexylessigsäure[3]). Der

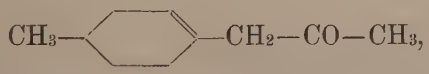
1) Annal. **353** (1907) 300.
2) Chem. Zentralbl. 1906 I 934.
3) Annal. **353** (1907) 295 ff.

Schmelzpunkt der Säure wie der des Amids stimmt vollkommen mit der von Wallach entdeckten überein.

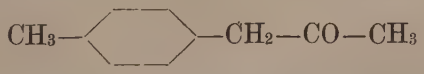
Aus dem Zyklohexylazeton wurde nach dem Grignardschen Verfahren ein tertiärer Alkohol, das Zyklohexyltrimethylkarbinol gewonnen.



Bei den einfachen Homologen des Zyklohexanons verläuft die Reaktion vollkommen analog. Das Paramethylzyklohexanon liefert Paramethylzykloxenazeton,



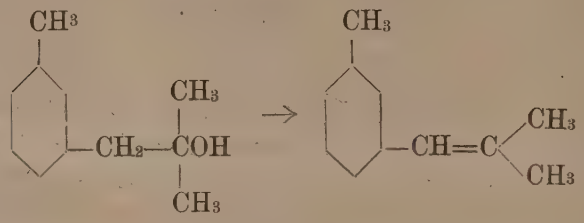
das durch Reduktion in das Paramethylzyklohexylazeton



übergeht. Auch hier waren die Oxime beider Ketone flüssig. Mit Hypobromit behandelt, liefert das Keton glatt die bei 73—74° schmelzende 1,4-Methylzyklohexylessigsäure[1]).

1) Annal. **381** (1911) 95; Chem. Zentralbl. **1909** II. 1054.

Ebenso verlaufen die Reaktionen bei dem 1,3-Methylzyklohexanon. Es entsteht zuerst das 1,3-Methylzyklohexenazeton. Über die früheren Arbeiten[1]) Wallachs über dieses Keton habe ich oben schon berichtet. Durch Reduktion entsteht das bei 216—217° siedende 1,3-Methylzyklohexylazeton. Bei der Oxydation mit Hypobromit entsteht die flüssige 1,3-Methylzyklohexylessigsäure[2]). Auch vom 1,3-Methylzyklohexylazeton läßt sich nach dem Grignardschen Verfahren leicht ein tertiärer Alkohol, das 1,3-Methylzyklohexyltrimethylkarbinol, gewinnen, der dann durch Wasserabspaltung mit Chlorzink in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff übergeht.



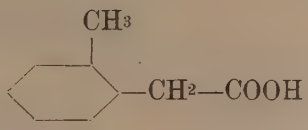
Größere Schwierigkeiten machte dagegen die Kondensation des Orthomethylzyklohexanons. Es ist ja schon durch die Wallachschen Untersuchungen[3]) bekannt, daß dies Keton äußerst träge Kondensationsreaktionen eingeht. So war hier auch zu erwarten, daß die Einwirkung längere Zeit dauern würde. Das Orthomethylzyklohexanon wurde vier Wochen lang mit großem Überschuß an Azeton und Natriumäthylat stehen ge-

---

1) Ber. **29** (1896) 1597; (1901) 2955; Annal. **300** (1898) 268.
2) Ber. **34** (1896) 3886.
3) Nachr. d. Gött. Akad. **1907** 400.

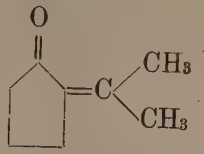
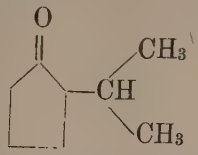
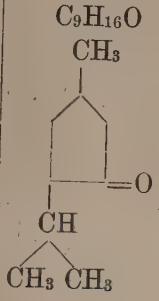
lassen, und auch da wurde noch viel unverändertes Keton zurückgewonnen. Die Ausbeute war dementsprechend auch schlechter, und die Reinarbeitung des entstandenen ungesättigten Ketons gestaltete sich wegen der Menge des in der langen Zeit entstandenen Mesityloxyds schwieriger.

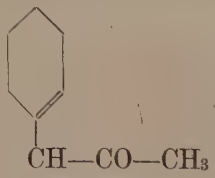
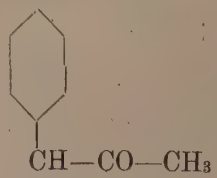
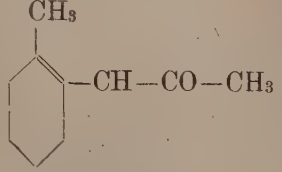
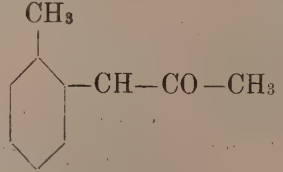
Der Verlauf der Reaktion ist im übrigen der gleiche. Durch die Reduktion entsteht 1,2-Methylzyklohexylazeton, wie die Entstehung der durch Oxydation mit Hypobromit daraus erhaltenen 1, 2-Methylzyklohexylessigsäure

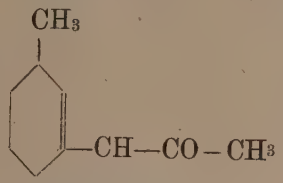
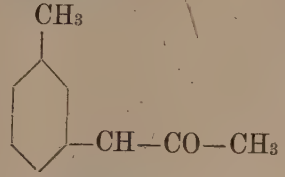
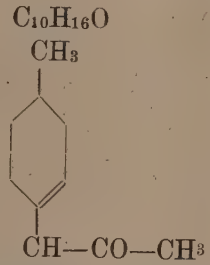
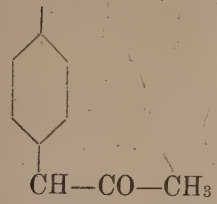


beweist. Die Säure ist flüssig. Zur Identifizierung eignet sich daher mehr das gut kristallisierende 1, 2-Methylzyklohexylazetamid.

Auch beim Siebenring, dem Suberon, das sich durch große Reaktionsträgheit auszeichnet, stieß die Kondensation auf Schwierigkeiten. Ein einfaches Kondensationsprodukt konnte unter den gegebenen Bedingungen überhaupt nicht aufgefunden werden. Wegen der Reaktionsträgheit des Suberons muß man die Einwirkung sehr lange andauern lassen. Das entstehende Kondensationsprodukt ist aber anscheinend, wie alle derartigen ungesättigten Ketone, so labil, daß es sich bei längerem Stehen in der Natriumalkoholatlösung weiter kondensiert. Nur bei einer sehr großen Menge des kostbaren Ausgangsketons wird man geringe Mengen des gesuchten Kondensationsproduktes isolieren können.

Ausgangsmaterial Azeton +	Erhaltenes ungesättigtes Keton		Durch Reduktion erhaltenes gesättigtes Keton	
Cyclopentanon	$C_8H_{12}O$  Smp. d. Semicarb. 215°—218° Oxim 77°	Sdp. 195—199° d_{20} = 0,9565 n_D = 1,4932 M = 37,69 (ber. 36,61)	$C_8H_{14}O$  Semikarb. 197° Oxim flüssig	Sdp. 176°,5—177°,5 d_{21} = 0,9000 n_D = 1,4419 M = 37,04 (ber. 37,01)
1, 3-Methylcyclo-pentanon	$C_9H_{14}O$ Semik. 210 Oxim 89°	Sdp. 203—205° d_{21} = 0,9315 n_D = 1,4846 M = 42,43 (ber. 41,22)	$C_9H_{16}O$  Semik. 179° Oxim 66°	Sdp. 186—187° d_{20} = 0,8850 n_D = 1,4392 M = 41,63 (ber. 41,61)

Ausgangsmaterial Azeton +	Erhaltenes ungesättigtes Keton	Durch Reduktion erhaltenes gesättigtes Keton
Cyclohexanon	$C_9H_{14}O$  Sdp. 203—204° d_{19} = 0,9375 n_D = 1,4736 M = 41,34 (ber. 41,22) Semikarb. 144—145° Oxim flüssig	$C_9H_{16}O$  Sdp. 200° d_{20} = 0,9050 n_D = 1,4514 M = 41,68 (ber. 41,61) Semikarb. 171—172°
1, 2-Methylcyclohexanon	$C_{10}H_{16}O$  Sdp. 216—217° d_{19} = 0,936 n_D = 1,4778 M = 45,95 (ber. 45,82) Semikarb. 173—174°	$C_{10}H_{18}O$  Sdp. 212—214° d_{21} = 0,905 n_D = 1,4546 M = 46,14 (ber. 46,22) Semikarb. 179°

Ausgangsmaterial Azeton +	Erhaltenes ungesättigtes Keton	Durch Reduktion erhaltenes gesättigtes Keton
1,3-Methylcyclohexanon	$C_{10}H_{16}O$  Sdp. 214—215° d_{20} = 0,918 n_D = 1,4673 M = 45,97 (ber. 45,82) Semikarb. akt. 144° Semikarb. inakt. 151°	$C_{10}H_{18}O$  Sdp. 213—214° d_{21} = 0,891 n_D = 1,4496 M = 46,39 (ber. 46,22) Semikarb. akt. 154° Semikarb. inakt. 159°
1,4-Methylcyclohexanon	$C_{10}H_{16}O$  Sdp. 216—217° d_{21} = 0,916 n_D = 1,4672 M = 46,06 (ber. 45,82) Semikarb. 122—123°	$C_{10}H_{18}O$  Sdp. 214—215° d_{21} = 0,893 n_D = 1,4499 M = 46,33 (ber. 46,22) Semikarb. 166°

Experimenteller Teil.

Um Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich gleich eingangs erwähnen, wie in der Regel verfahren wurde, um zu dem gewünschten Kondensationsprodukt zu gelangen.

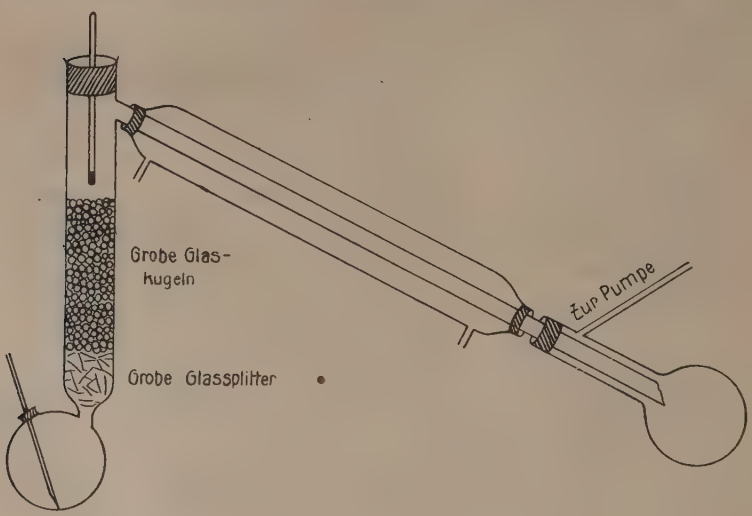
Das Keton wurde mit den berechneten Mengen Azeton in 5 %iger Natriumäthylatlösung in der Kälte angesetzt und dann bei Zimmertemperatur ein bis drei Tage, je nach der Reaktionsfähigkeit des Ketons, stehen gelassen. Ein geringer Überschuß an Azeton und Natrium schadet dabei nichts, da man damit rechnen muß, daß sich Azeton mit sich selbst zu Mesityloxyd kondensiert. Es wurde meist reinstes Azeton verwandt, das über die Bisulfitverbindung gereinigt war; doch kann man, wie Parallelversuche zeigten, ohne die Menge oder Reinheit der Ausbeute zu beeinträchtigen, reines Kahlbaumsches Azeton benutzen.

Das Reaktionsgemisch, das sich inzwischen dunkelrot gefärbt hat, wurde dann in viel Wasser gegossen, das oben schwimmende Öl abgehoben und die Lösung mehrfach ausgeäthert. Dies ist notwendig, da die ungesättigten Ketone, besonders die des Fünfrings, sich reichlich im Wasser lösen. Nach Abdampfen des Äthers wird das Rohöl mit Wasserdampf destilliert. Es gehen

dabei zunächst Alkohol und Azeton über, die wasserlöslich sind und deshalb von den später übergehenden Anteilen leicht unterschieden und getrennt aufgefangen werden können. Das Destillat wurde, nachdem die obere Schicht abgehoben ist, ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers wurde das Öl mit geschmolzener Pottasche getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert.

Der Siedepunkt des gesuchten Kondensationsproduktes unterscheidet sich meist von denen der höher oder niedriger siedenden Fraktionen um mindestens 20—30°.

Man kann daher meist durch einmaliges Fraktionieren unter Minderdruck bei langsamen Destillieren das gesuchte Keton mit genügender Reinheit erhalten. Zur fraktionierten Destillation wurde ein Kolben mit einer Art Hempelschen Aufsatz verwendet.



Das erhaltene Kondensationsprodukt wird dann noch zweckmäßigerweise über das Semikarbazon gereinigt. Die Semikarbazone wurden stets so hergestellt, daß Semikarbazidchlorhydrat mit der gleichen Menge Natriumazetat in möglichst wenig Wasser gelöst und nach Abfiltration etwaiger Unreinlichkeiten mit der gleichen Menge Keton versetzt wurde. Danach wurde soviel Alkohol zugesetzt, daß die Schichtenbildung verschwand. Die Semikarbazone der gesättigten Ketone fallen nach einigen Minuten aus, während die der ungesättigten meist zur vollständigen Bildung einen Tag Zeit brauchen. Es ist dies zugleich ein Beweis für die Reinheit des Ketons, da auch die Semikarbazone der Ausgangsketone sofort ausfallen. Zeigt sich daher kurz nach dem Ansetzen eines Semikarbazons eines solchen ungesättigten Kondensationsketons eine Trübung oder Fällung, so kann man auf Verunreinigung durch noch darin enthaltendes Ausgangsketon schließen. Vor dem Absaugen der Kristalle wurde noch Wasser zugesetzt, um eine vollständige Füllung zu bewirken. Dann wurden sie mit viel Wasser nachgewaschen, um jede Spur freier Säure, die eine schnelle Zersetzung herbeiführen würde, zu entfernen, und auf Ton gebracht. Um sie umzukristallisieren, wurden sie in möglichst wenig heißem Methylalkohol gelöst, dem dann soviel Wasser zugesetzt wurde, daß keine Trübung in der Hitze eintrat.

Die Semikarbazone des Sechsrings werden am besten mit Oxalsäure zerlegt, indem man das Semikarbazon mit einem Überschuß an Oxalsäure in den Kolben bringt und Wasserdampf durchleitet. Durch das heiße Kondensationswasser wird die Oxalsäure gelöst, die

dann auf das Semikarbazon einwirken kann. Sowie aber etwas Keton regeneriert ist, wird es vom Dampf übergeführt. Es ist dadurch möglich, eine Selbstkondensation des ungesättigten Ketons zu vermeiden, da es nur wenig mit der Säure in Berührung kommt.

Bei den Kondensationsprodukten des Fünfrings war jedoch dieses Verfahren nicht möglich, da ihre Semikarbazone sich schwerer zerlegten. Es mußte hier mit Schwefelsäure 1 : 3 gearbeitet werden, um die Ketone zu regenerieren.

Die ungesättigten Ketone wurden nach dem Paalschen Verfahren in die gesättigten übergeführt. Beim Paalschen Verfahren werden die ungesättigten Verbindungen bekanntlich mit kolloidalem Palladium in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Als Schüttelgefäß dient dabei die „Ente", ein an beiden Seiten hochgebogenes, mit Hähnen versehenes, weites zylindrisches Gefäß, das so aufgehängt wird, daß es durch eine mit einem Motor verbundene Kurbelstange in rasche hin- und hergehende Bewegung versetzt werden kann. Es wird zuerst die Luft daraus vertrieben, dadurch, daß man ca. 1 Stunde lang in langsamen Strom reinen Wasserstoff durchleitet. Als Überträger des Wasserstoffs läßt man dann kolloidale Palladiumlösung einfließen, die man sich durch Erwärmen von 0,05—0,1 g käuflichem kolloidalen Palladium (Kalle u. Co.) mit etwas Wasser hergestellt hat. Durch kurzdauerndes Schütteln wird vom Palladium etwas Wasserstoff absorbiert und man kann nun den ungesättigten Körper mit der fünf- bis zehnfachen Menge Wasser einfließen lassen. Man muß sehr darauf achten, daß dabei keine Luft in den Apparat eindringt. Es ist nicht zweckmäßig, mehr als 30 g von

den hier behandelten ungesättigten Ketonen auf ein Mal zu reduzieren.

Große Sorgfalt hat man auf eine vollkommene Reinheit des ungesättigten Ketons zu legen. Es wurde stets kurz vor der Reduktion mit Wasserdampf destilliert, wobei höhere Kondensationsprodukte, die mit Wasserdampf schwerer flüchtig sind, zurückgehalten werden können. Die Absorption geht anfangs ziemlich rasch vor sich, läßt aber bald nach und kommt oft ganz zum Stillstand, bevor alles reduziert ist, wahrscheinlich weil sich Selbstkondensations- oder Polymerisationsprodukte gebildet haben, die den Fortgang der Reduktion verhindern. Man muß dann das Ganze von neuem mit Wasserdampf destillieren. Verluste hat man dabei kaum, da man das ganze Destillat mit dem Wasser wieder in die Ente bringt und nur die letzten Überläufe zurückhält. Mehrere Tage Zeit beansprucht eine Reduktion stets. Sind schließlich nur noch Spuren ungesättigten Ketons vorhanden, was sich durch die Permanganatprobe leicht erkennen läßt, so werden diese durch vorsichtige Oxydation mit eiskalter einprozentiger Permanganatlösung in Glykole umgewandelt, die bei der Wasserdampfdestillation nicht übergehen. Das gesättigte Keton muß gegen sehr verdünnte Permanganatlösung vollkommen beständig sein.

Bei den hier behandelten Körpern erwies es sich nicht als praktisch in methylalkoholischer Lösung zu reduzieren. Wie Parallelversuche zeigten, ging die Wasserstoffaufnahme keineswegs glatter als in wässriger Suspension, und man hat bein Abdestillieren des Alkohols stets mit Verlusten zu rechnen.

Ein Beispiel der Verhinderung der Reduktion durch

geringe Verunreinigungen zeigte sich beim Isokampferphoron. Ein Teil davon war nicht über das Semikarbazon gereinigt worden, da nach mehrmaligem Fraktionieren die physikalischen Konstanten mit dem aus dem Semikarbazon regenerierten vollkommen übereinstimmten. Doch zeigte sich bei der Reduktion bald ein Aufhören der Wasserstoffasorption, daß sich auch durch mehrfaches Destillieren mit Wasserdampf nicht beheben ließ. Das Keton wurde deshalb über das Semikarbazon gereinigt, worauf sofort die Reduktion wieder einsetzte.

Es ist noch zu bemerken, daß sich die Kondensationsprodukte des Fünfringsystems schwerer reduzieren ließen, als die des Sechsringsystems, was wohl mit ihrer großen Neigung zur Selbstkondensation zusammenhängt.

Um die Ketone besser zu charakterisieren, wurden stets noch die Oxime dargestellt, wobei folgendermaßen verfahren wurde: Hydroxylaminchlorhydrat wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge Natriummethylatlösung versetzt. Das ausgefallene Chlornatrium wurde abfiltriert, das Keton und etwas Methylalkohol zugesetzt und das Ganze mindestens fünf Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man arbeitet dabei zweckmäßig mit einem großen Überschuß an Hydroxylamin, etwa dem Dreifachen der Menge, die dem Molekulargewicht entspricht. Zum Schluß wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand auf Eis gegossen. Scheidet sich dabei nach einigem Rühren das Oxim in fester Form aus, so wird es erst in Ligroin umkristallisiert, dann in etwas Methylalkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt, wobei man oft mit einigen

zurückbehaltenen Kristallen impfen muß. Flüssige Oxime wurden in Äther aufgenommen und unter Minderdruck destilliert. Flüssig sind die Oxime der hier behandelten Abkömmlinge der Hexanone; während von den Derivaten des Fünfringsystems nur das Oxim des Isopropylzyklopentanon sich nicht kristallinisch abscheiden ließ.

Die hier in Frage kommenden ungesättigten Ketone sind sämtlich schwach gelblich gefärbt, während die gesättigten vollkommen farblos sind. Die Verbindungen des Fünfringes, besonders die gesättigten, haben einen starken Pfefferminzgeruch, der sich bei den Ketonen des Sechsringes höchstens bei dem 1,3-Methylzyklohexenaceton schwach angedeutet findet. Die gesättigten riechen angenehm süßlich. Auch die Löslichkeit ist je nach der Reduktionsstufe verschieden. Besonders die semizyklische Bindung der Fünfringketone scheint eine größere Wasserlöslichkeit zu bedingen, sodaß bei diesen das Ausäthern sehr notwendig ist.

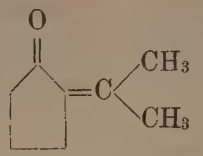
Herr Geheimrat Wallach hatte die Liebenswürdigkeit, die physikalischen Konstanten der verschiedenen Ketone selbst zu bestimmen, und ich bin ihm dafür noch zu besonderem Danke verpflichtet.

Kondensation von Zyklopentanon mit Azeton.

100 g Zyklopentanon, 68 g Azeton und 560 g 5%iger Natriumäthylatlösung wurden in der Kälte zusammengemischt. Das Gemisch wurde 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann — wie oben erwähnt — weiter behandelt. Es wurden 40 g Rohöl bei der Dampfdestillation erhalten. Der

übrige Teil war mit Dampf nicht mehr nennenswert flüchtig. Bis 60° gingen unter 20 mm Druck 1,6 g über, hauptsächlich Mesityloxyd. Zwischen 91—93° ging das gesuchte Keton in einer Ausbeute von 13,5 g über.

1,2-Isopropylidenzyklopentanon.



Das Keton siedet bei 195—199°. d_{20} = 0,9565, n_D 1,4932 bei 20°.

ber. für $C_8H_{12}O$	gef.
M 36,61	37,69

0,1676 g gaben 0,4489 g CO_2 und 0,1347 g H_2O.

ber. für $C_8H_{12}O$	gef.
C 77,36	77,68
H 9,74	9,80.

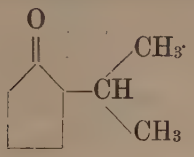
Das 1,3-Isopropylidenzyklopentanon ist ziemlich wasserlöslich und neigt sehr zur Selbstkondensation. Es besitzt einen pfefferminzartigen Geruch. Sein Semikarbazon schmilzt unter Zersetzung bei 215—218°.

1 g Keton wurden in der oben beschriebenen Weise mit 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Natrium in das Oxim übergeführt, das, aus Ligroin und verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, bei 77° schmilzt.

Aus dem Semikarbazon wurde mit verdünnter Schwefelsäure das Keton regeneriert. Es nahm mit

kolloidalem Palladium nach der Paalschen Methode anfangs begierig Wasserstoff auf, mußte dann aber zwischendurch mehrfach mit Wasserdampf destilliert werden, um Selbstkondensationsprodukte zu entfernen und eine vollständige Reduktion zu ermöglichen.

1,2-Isopropylzyklopentanon.



Das gesättigte Keton, das 1,2-Isopropylpentanon, hat, wie auch schon in geringerem Maße das ungesättigte Keton, menthonartigen Geruch.

Das Keton siedet bei 176,5—177,5°. $d_{21} = 0{,}9000$, $n_D = 1{,}4419$ bei 21°.

ber. für $C_8H_{14}O$	gef.
M 37,01	37,04

0,1420 g gaben 0,3960 g CO_2 und 0,1418 g H_2O.

ber. für $C_8H_{14}O$	gef.
C 76,12	76,08
H 11,19	11,16

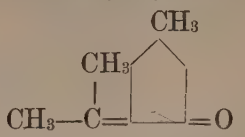
Es bildet in Semikarbazon, das aus der 17fachen Menge Methylalkohol umkristallisiert, bei 197° schmilzt. Das Oxim des Isopropylpentanon blieb flüssig.

Etwas Keton und Benzaldehyd wurden in molekularen Mengen in etwas Alkohol gelöst und mit ein paar Tropfen Natronlauge zur Kondensation gebracht. Man erhält nach der Umkristallisierung eine fast farblose Monobenzilidenverbindung, die bei 80° schmilzt.

Kondensation von 1,3-Methylzyklopentanon mit Azeton.

Zur Kondensation wurden 50 g inaktives 1,3-Methylzyklopentanon und 29 g reinstes Azeton mit 240 ccm 5%iger Natriumäthylatlösung angesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 36 Stunden lang stehen gelassen und dann, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet. Bei 86—90° unter 15 mm Druck ging das gesuchte Kondensationsprodukt in einer Menge von 16 g als erste Fraktion über; die zweite Fraktion siedete bei 120° und stellte höhere Kondensationsprodukte dar.

Isokampferphoron.



Das Keton siedet bei 203—205°. $d_{21} = 0{,}9315$, $n_D = 1{,}4846$ bei 21°.

ber. für $C_9H_{14}O$	gef.
M 41,22	42,43

0,1381 g gaben 0,3964 g CO_2 und 0,1262 H_2O.

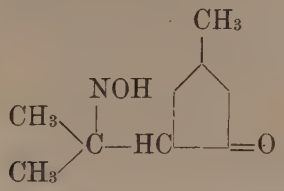
ber. für $C_9H_{14}O$	gef.
C 78,20	78,28
H 10,17	10,22

Das Isokampferphoron liefert ein Semikarbazon, das bei 210° schmilzt. Es gibt mit freiem Hydroxylamin ein Oxim, das, aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, bei 89° schmilzt.

Neben dem Oxim entsteht noch ein Hydroxylaminadditionsprodukt, das ich auf folgende Weise erhielt[1]):

1) Harries: Ber. 23 (1890) 1343.

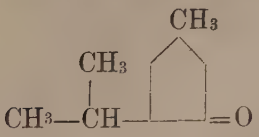
1 g Keton wurde mit 0,7 g Natriumbikarbonat und 0,6 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1,6 g gewöhnlichem Alkohol und 0,5 g Äther gelöst und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde filtriert und im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mehrfach mit absolutem Äther ausgewaschen, wonach schöne Kristalle zurückblieben, die bei 159° schmelzen.



Der Schmelzpunkt des Hydroxylamins des Isokampferphorons liegt also bedeutend höher als der des Kampferphoronshydroxylamins, den Kerp[1]) bei 117° angibt.

Das Isokampferphoron nimmt mit kolloidalem Palladium anfangs rasch, dann sehr langsam Wasserstoff auf und geht über in das

Dihydroisokampferphoron.



Auch dieses Keton riecht, wie sämtliche Glieder dieser Reihe, stark nach Methon. Es siedet bei 186—187°.

---

1) Annal. **290** (1896) 123.

$d_{20} = 0{,}8850$, $n_D = 1{,}4392$ bei 20°.

ber. für $C_9H_{16}O$	gef.
M 41,61	41,63

0,1402 g gaben 0,3967 g CO_2 und 0,1381 g H_2O.

ber. für $C_9H_{16}O$	gef.
C 77,07	77,17
H 11,36	11,08

Mit freiem Hydroxyl längere Zeit erhitzt, gab es ein Oxim, das, aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, bei 66° schmolz.

Oxydation des Dihydroisokampferphorons.

Oxydationsversuch mit Hypobromit.

Zunächst wurde versucht, mit Hypobromit Bromoform abzuspalten. Die berechneten Mengen an Keton und frisch bereiteter Natriumhypobromitlösung wurden 6 Stunden lang geschüttelt. Es zeigte sich aber kein abgeschiedenes Bromoform, sondern anscheinend nur bromiertes Keton.

Oxydation mit Chromsäure.

4 g Keton wurden in Eisessig gelöst und mit 4,8 g in der äquivalenten Menge 30%iger Schwefelsäure gelösten Chromtrioxyd kurze Zeit auf dam Wasserbad erwärmt. Nach der Reaktion wurde das Gemisch mit Wasserdampf abgeblasen und mehrfach ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der Rückstand noch mehrmals mit Wasser eingedampft, um flüchtige Fettsäuren zu entfernen. Es blieb eine Ketosäure zurück, die mit Semikarbazidlösung ein Semikarbazon

bildete, dessen Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Wasser 164° war.

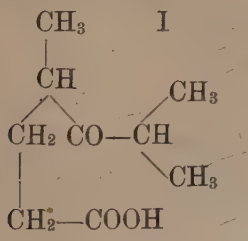
0,2595 g gaben 0,4979 g CO_2 und 0,1944 g H_2O.

ber. für $C_{10}H_{19}O_3N_3$	gef.
C 52,36	52,33
H 8,35	8,38

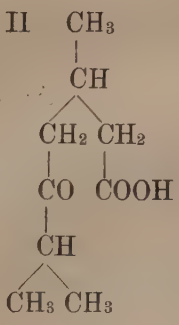
Ein Teil der Säure wurde mit der genau molekularen Menge freiem Hydroxylamin versetzt. Die gebildete Oximsäure wurde nach dem Umkristallisieren in Ligroin fest und schmolz bei 76—77°. Sowohl der Schmelzpunkt des Semikarbazons wie der des Oxims weist auf eine aus Pulegen und Dihydropulegenon[1]) durch Oxydation dargestellte Säure hin, doch scheint eine Identität nicht vorzuliegen. Denn für diese ergibt sich gemäß ihrer Entstehung die Formel $CH_3 . COCH_2 . CH_2CH(COOH) . CH(CH_3)_2$, die mit der hier dargestellten Säure schwer zu vereinbaren ist.

Für die Säure aus dem Dihydroisokampferphoron kommen nach ihrer Entstehung und der Analyse zwei Formeln in Betracht:

I

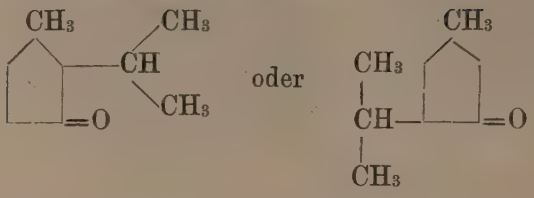


II



1) Annal. **327** (1903) 131. 139. 154.

die einem Keton von der Formel



entsprechen.

Zur Klärung dieser Frage wurde die aus dem Semikarbazon regenerierte Säure weiter oxydiert. 1,5 g Ketosäure wurden mit der berechneten Menge CrO_3 in Schwefelsäure 1 : 3 oxydiert. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt. Der erste Überlauf bei der Detillation zeigte mit Jod und Alkali eine deutliche Jodoformreaktion: Ein Beweis, daß Azeton abgespalten worden ist. Die Flüssigkeit wurde sehr oft ausgeäthert, da die entstandene Säure sehr wasserlöslich ist. Nach Abdampfen des Äthers wurden flüchtige Fettsäuren mit Wasserdampf entfernt. Die zurückgebliebene Säure wurde fest. Eine Analyse des Silbersalzes der Säure zeigte, daß es sich um eine Methylglutarsäure handelt.

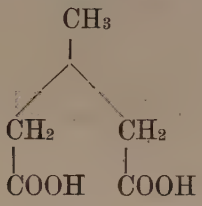
0,2002 g gaben 0,1196 g Ag.

ber. für $C_6H_8O_4Ag_2$	gef.
Ag 59,96	59,74

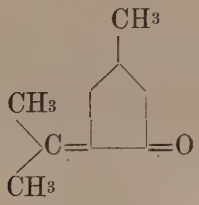
Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser ergab sich für die Säure ein Schmelzpunkt von 81°. Komnenos gibt den Schmelzpunkt der β-Methylglutarsäure bei 85—86°[1]) an und Königs und Eppens den der α-Methylglutarsäure bei 77—78°[2]). Es zeigte sich aber,

1) Annal. **218** (1883) 150.
2) Ber. **25** (1892) 266.

daß die aus Wasser umkristallisierte Säure noch etwas Wasser enthielt, das sich durch Trocknen schwer entfernen ließ. Nachdem sie aus einem Gemisch von Benzol und Äther umkristallisiert worden war, zeigte sie genau den Schmelpunkt der β-Methylglutarsäure



β-Methylglutarsäure kann sich aber nur aus einer Ketosäure von der oben erwähnten Formel II gebildet haben; eine nach der Formel I gebaute Ketosäure hätte bei weiterer Oxydation α-Methylglutarsäure gegeben. Damit ist aber ein Eintritt der Isopropylgruppe bei der Kondensation in Metastellung zur Methylgruppe bewiesen und die Struktur des Ketons muß folgende sein:



Kondensation von inaktivem 1,3-Methylzyklopentanon mit Aldehyden.

Zur Kondensation mit Azeton war ein inaktives Methylpentanon verwendet worden. Bei den kristallinen Verbindungen dieses anscheinend razemischen Körpers liegen die Schmelzpunkte meist höher als bei den ent-

sprechenden Verbindungen des aktiven 1,3-Methylzyklopentanon. Vor einiger Zeit hatte Wallach[1]) aktives 1,3-Methylzyklopentanon mit verschiedenen Aldehyden kondensiert. Es treten, wie damals festgestellt wurde, 2 Moleküle Aldehyd mit einem Molekül Keton in Reaktion. Um die Schmelzpunktsverschiedenheiten der beiden optisch isomeren 1,3-Methylpentanon zu zeigen, wurden einige Kondensationen von Aldehyden mit dem inaktiven 1,3-Methylpentanon durchgeführt. Das Keton wurde mit dem Aldehyd, der in etwas Alkohol gelöst war, in der berechneten Menge gemischt und mit ein paar Tropfen zehnprozentiger Natronlauge in der Kälte eingeleitet. Die Kondensation beginnt sofort; die gebildeten Kristalle können nach ungefähr 24 Stunden abgesaugt und mit etwas Alkohol nachgewaschen werden. Sie wurden in einem Gemisch von Alkohol und Äther umkristallisiert. Man kann auch Essigsäure verwenden; doch tritt durch die Säure leicht Zersetzung ein, auch bilden sich nicht so leicht gute Kristalle.

Kondensationspr. aus 2 Mol.	Smp. d. akt.	Smp. d. inakt.
Benzaldehyd	149—151°	157°
m-Nitrobenzaldehyd	150°	174°
Anisaldehyd	193°	197—198°
Piperonal	159°	166—167°
Zimmtaldehyd	153,5°	148°
1 Mol. Semikarbazid	184—185°	185°

1) Ber. 29 (1896) 1601. Nachr. d. Gött. Akad. 1907 399 ff.
2) Annal. 218 (1883) 150.
3) Königs und Eppens Ber. 25 (1892) 266.

Kondensation der Sechsringsketone mit Azeton.

Kondensation von Zyklohexanon mit Azeton.

250 g Zyklohexanon und 145 g Aceton in 1200 ccm 5%iger Natriumäthylatlösung wurden zusammen gemischt und das Gemisch nach dreitägigem Stehen, wie oben ausgeführt, weiter behandelt. Bei 89—90° unter 24 mm Druck ging das gesuchte Keton in einer Ausbeute von 23% über.

Zyklohexenazeton.

Es siedet bei 203—204°. $d_{19} = 0{,}9375$, $n_D = 1{,}4736$ bei 19°.

ber. für $C_9H_{14}O$	gef.
M 41,22	41,34

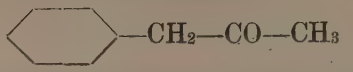
0,1739 g gaben 0,4965 g CO_2 und 0,1573 g H_2O.

ber. für $C_9H_{14}O$	gef.
C 78,20	77,87
H 10,17	10,12

Das Semikarbazon wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Der im Äther unlösliche größere Teil zeigte einen Schmelzpunkt von 144—145°; der im Äther lösliche schmilzt etwas tiefer. Die höher schmelzende Modifikation wurde mit Oxalsäure zerlegt und zur weiteren Verarbeitung verwendet. Mit freiem Hydroxylamin bildet das ungesättigte Keton ein Oxim, das flüssig bleibt und bei ca. 135° unter 20 mm Druck siedet.

Das Zyklohexenazeton läßt sich nach dem Paalschen Verfahren reduzieren und geht dabei über in das

Zyklohexylazeton[1]).



Das Zyklohexylazeton siedet sehr konstant bei 200°. $d_{20} = 0{,}9050$, $n_D = 1{,}4514$ bei 20°.

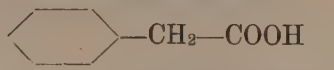
ber. für $C_9H_{16}O$	gef.
M 41,61	41,68

0,1828 g gaben 0,5173 g CO_2 und 0,1834 g H_2O

ber. für $C_9H_{16}O$	gef.
C 77,07	77,18
H 11,36	11,23

Das aus verdünntem Methylalkohol umkristallisierte Semikarbazon schmilzt bei 171—172°. Das Oxim ist flüssig.

Oxydation des Zyklohexylazetons mit Hypobromit zur Zyklohexylessigsäure.



Zum Nachweis einer Karbonylgruppe in der Seitenkette in α-Stellung zur endständigen CH_3-Gruppe ist entschieden der oxydative Abbau mit Natriumhypobromit das einfachste und eleganteste Verfahren. Es wurde stets beim Abbau der Kondensationsprodukte des Sechsringes angewendet, und ich gehe deswegen hier genauer darauf ein.

Große Sorgfalt hat man dabei auf die Darstellung der Natriumhypobromitlösung zu legen, da sonst leicht eine unerwünschte Bromierung eintritt. Es wird zuerst

1) Ann. **353** 295 ff. (1907).

eine Natronlauge bereitet, die Natriumhydroxyd im Überschuß zu dem hinzuzusetzenden Brom enthält. Das Brom wird dann tropfenweise der in Kältemischung gut gekühlten Lauge zugesetzt. Die Lösung muß am Ende nur schwach gelb gefärbt aussehen. In diesem Falle wurde eine Hypobromitlösung verwendet, die in 44 ccm Wasser 3 g Natriumhydroxyd und 1,1 ccm Brom enthielt. Dazu wurde dann 1 g Keton auf einmal hinzugegeben und bei Zimmertemperatur 5 Stunden lang geschüttelt. Der Geruch des Ketons war dann vollständig verschwunden, und das Bromoform hatte sich am Boden als leicht bewegliches schweres Öl abgeschieden. Das Bromoform und etwa noch vorhandenes Keton wurde dann mit Wasserdampf leicht abgeblasen. Der Rückstand wurde mit ein paar Tropfen schwefliger Säure auf etwa noch vorhandenes freies Brom geprüft und mit Schwefelsäure angesäuert. Die entstandene Säure schied sich dann ab. Sie wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen des Äthers mit Chlorkalzium durch Einleiten trocknen Ammoniakgases als Ammoniumsalz gefällt. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes, die ganz schwach ammoniakalisch sein kann, wurde mit Silbernitrat das Silbersalz gefällt, das bei der Analyse folgende Werte gab:

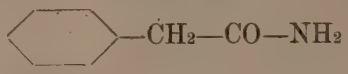
0,2064 g gaben 0,0894 g Ag

ber. für $C_8H_{13}O_2Ag$	gef.
Ag 43,29	43,31

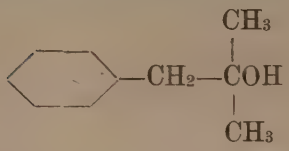
Aus dem Silbersalz wurde die Zyklohexylessigsäure mit Salzsäure regeneriert. Sie besitzt den charakteristischen Geruch der Fettsäure, ist fest und schmilzt bei 30—31°. Das trockne Ammoniumsalz wurde

1) Ann. **353** (1907) 295.

mit ein paar Stücken Ammoniumkarbonat in der Bombe 5 Stunden lang auf 220—230° erhitzt und das gebildete Amid in Methylalkohol gelöst. Nach Abdunsten des Alkohols wurde es im Vakuum sublimiert und in sehr verdünnten Methylalkohol umkristallisiert. Das Zyklohexylazetamid[1]) schmilzt bei 168°.



Zyklohexyltrimethylkarbinol.



Aus dem Zyklohexylazeton wurde nach dem Grignardschen Verfahren ein tertiärer Alkohol gewonnen. 2,5 g Magnesium wurden mit 30 ccm absolutem Äther übergegossen und langsam unter Umschütteln 15 g Jodmethyl, mit gleichem Volumen absolutem Äther verdünnt, zutropfen gelassen. Nachdem alles Jodmethyl eingetragen war, wurde das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad sieden und dann erkalten gelassen. Nun wurden 8 g Zyklohexylazeton, in gleichem Volumen Äther gelöst, ganz langsam unter Umschütteln zutropfen gelassen. Man muß dabei im Anfang vor allem vorsichtig sein, da sonst plötzlich eine stürmische Reaktion erfolgt. Zur vollständigen Umsetzung wurde dann noch, nachdem alles Keton eingetragen war, eine Stunde lang am Rückflußkühler er-

1) Annal. **353** (1907) 296.

hitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf Eis gegossen. Der gebildete Alkohol wurde abgehoben und die Lösung ausgeäthert. Er wurde im Vakuum destilliert, wobei er bei 98° unter 17 mm Druck überging. Der Alkohol ist flüssig und siedet unter Atmosphärendruck bei 208°.

$d_{20} = 0{,}902$, $n_D = 1{,}4627$ bei 20°

ber. für $C_{10}H_{14}OH$	gef.
M 47,55	47,61

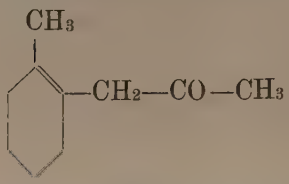
0,1878 g gaben 0,5277 g CO_2 und 0,2243 g H_2O

ber. für $C_{10}H_{20}O$	gef.
C 76,84	76,64
H 12,92	13,26

Kondensation von 1,2-Methylzyklohexanon mit Azeton.

Nach einem orientierenden Vorversuch wurden 100 g Orthomethylzyklohexanon mit 75 g Azeton in einer Lösung von 30 g Natrium in 500 g absolutem Alkohol vier Wochen lang stehen gelassen. Das gesuchte Keton wurde, wie eingangs erwähnt, herausgearbeitet. Die Wasserdampfdestillation ergab 89 g Rohöl. Die fraktionierte Destillation erwies sich diesmal wegen der großen Menge des entstandenen Mesityloxyds und des unveränderten Methylzyklohexanons als ziemlich schwierig, und ein annähernd reines Produkt konnte auch durch mehrfaches Fraktionieren der zwischen 85—110° bei 20 mm übergehenden Fraktion nicht erhalten werden. Die zwischen 92—100° siedenden Anteile enthielten das gesuchte Kondensationsprodukt.

Orthomethylzyklohexenazeton.



Das Keton wurde in das Semikarbazon umgewandelt; durch mehrfaches Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol wurde ein reines Produkt erhalten, das bei 173—174° schmolz.

0,2213 g gaben 0,5184 g CO_2 und 0,1840 g H_2O
0,1936 g „ 0,4499 g CO_2 „ 0,1595 g H_2O

ber. für $C_{11}H_{19}ON_3$	gef.	
C 63,11	63,37	63,36
H 9,16	9,22	9,22

Durch die Zerlegung dieses umkristallisierten Semikarbazons mittels Oxalsäure wurden 9 g reines Orthomethylzyklohexenazeton erhalten. Das Keton siedet bei 216—217°.

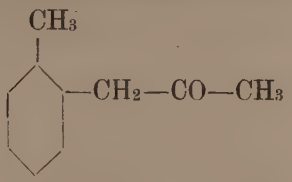
$d_{19} = 0{,}936$, $n_D = 1{,}4778$ bei 19°

ber. für $C_{10}H_{16}O$	gef.
M 45,82	45,97

Die Reduktion desselben nach dem Paalschen Verfahren ging nur äußerst langsam vor sich. Auch durch öfteres Abdestillieren mit Wasserdampf wurde die Wasserstoffaufnahme nicht gefördert. Auch das Skittasche Verfahren liefert kein besseres Resultat. Nachdem die Hauptmenge reduziert war, wurden die ungesättigten Anteile mit eiskalter 1%iger Kaliumpermanganatlösung wegoxydiert. Das erhaltene Orthomethylzyklohexyl-

azeton zeigte sich gegen Permanganat vollkommen beständig.

1,2-Methylzyklohexylazeton.



Siedepunkt 212–214°.

$d_{21} = 0{,}905$, $n_D = 1{,}4546$ bei 21°

ber. für $C_{10}H_{18}O$	gef.
M 46,22	46,14

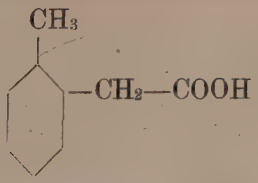
Das Semikarbazon schmilzt bei 179°. Das Oxim ist flüssig.

0,1639 g gaben 0,4680 g CO_2 und 0,1724 g H_2O

ber. für $C_{10}H_{18}O$	gef.
C 77,85	77,87
H 11,77	11,77

Bei der Oxydation mit Hypobromit lieferte das Keton die flüssige

1,2-Methylzyklohexylessigsäure.



0,2299 g Silbersalz gaben 0,0947 g Ag

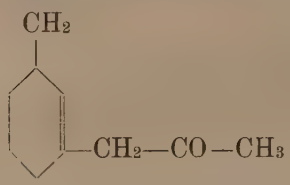
ber. für $C_9H_{15}O_2Ag$	gef.
Ag 41,03	41,13

Aus dem Ammoniumsalz wurde in der Bombe das 1,2-Methylzyklohexylazetamid dargestellt, das nach der Sublimation im Vakuum und Umkristallisation aus sehr verdünntem Methylalkohol bei 161° schmolz.

Kondensation von 1,3-Methylzyklohexanon mit Azeton [1]).

560 g aktives Metamethylzyklohexanon wurden mit 290 g Azeton in 2400 ccm 5%iger Natriumäthylatlösung drei Tage stehen gelassen. Unter 8 mm Druck ging bei 85° das

1,3-Methylzyklohexenazeton



in einer Menge von 136 g = 17,5% über. Das Keton zeigte die schon bekannten Konstanten. Es siedet bei 214—215°

$d_{20} = 0{,}918$, $n_D = 1{,}4673$ bei 20°

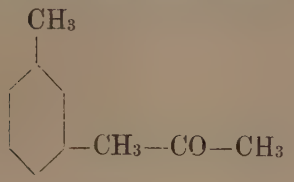
ber. für $C_{10}H_{16}O$	gef.
M 45,82	45,95

Das Semikarbazon schmilzt bei 144°. Das Oxim ist flüssig. Nach dem Paalschen Verfahren wurde das ungesättigte Keton leicht reduziert zu

---

1) Ann. **300** (1898) 270.

1,3-Methylzyklohexylazeton.



Siedepunkt: 211,5—212°

$d_{21,5} = 0{,}8915$, $n_D = 1{,}4496$ bei 21,5°

ber. für $C_{10}H_{18}O$	gef.
M 46,22	46,39

0,1820 g gaben 0,5210 g CO_2 und 0,1933 g H_2O

ber. für $C_{10}H_{18}O$	gef.
C 77,85	78,07
H 11,77	11,88

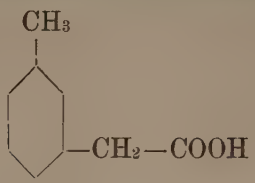
Die physikalischen Konstanten liegen also denen für Menthon ermittelten sehr nahe. Während jedoch das ungesättigte Keton im Geruch an Pulegon erinnert, riecht die gesättigte Verbindung wie andere extrazyklische Ketone. Mit freiem Hydroxylamin wurde das Oxim dargestellt, das flüssig ist und bei 15 mm Druck bei ca. 133° siedet.

Zum Vergleich der Schmelzpunkte der aktiven und der inaktiven Produkte wurde aus reinstem Metakresol nach der Sabatierschen Methode Metamethylzyklohexanon dargestellt und dieses ebenso verarbeitet. Die Siedepunkte waren die gleichen. Doch zeigten die Schmelzpunkte der Semikarbazone starke Differenzen. Das inaktive, anscheinend razemische, zeigte, wie zu erwarten war, stets einen höheren Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt des Semikarbazons des aktiven ungesättigten Ketons liegt bei 151° gegen 144° des aus der

aktiven Verbindung dargestellten Semikarbazons, und der des gesättigten liegt bei 159° gegen 154° bei dem Semikarbazon des aktiven Ketons.

Bei der Oxydation mit Hypobromit liefert das 1,3-Methylzyklohexylazeton glatt die

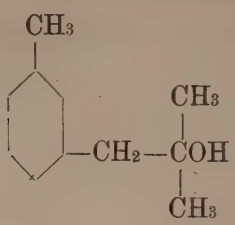
1,3-Methylzyklohexylessigsäure[1]).



Sie ist flüssig und siedet unter 30 mm Druck bei ca. 152°.

10 g des 1,3-Methylzyklohexylazetons wurden mit überschüssiger Grignardlösung (2,5 g Magnesium und 15 g Jodmethyl) in Reaktion gebracht, wobei 8,5 g

1,3-Methylzyklohexyltrimethylkarbinol



erhalten wurden. Der Alkohol siedet unter 20 mm Druck bei 117°.

0,1168 g gaben 0,3333 g CO_2 und 0,1344 g H_2O

ber. für $C_{11}H_{22}O$	gef.
C 77,64	77,83
H 13,03	12,86

1) Ber. **34** (1901) 3886.

Ein Teil des Alkohols wurde mit der äquivalenten Menge Phenylisozyanat versetzt. Nach 24 Stunden fiel das Phenylurethan aus. Es zeigte, aus Ligroin und verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 126°.

Um dem Alkohol Wasser abzuspalten und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff herzustellen, wurde er mit dem gleichen Gewicht Chlorzink auf dem Ölbad erhitzt. Sehr bald trat eine Reaktion ein, die sich durch Aufkochen der Masse kenntlich machte. Es wurde noch kurze Zeit erhitzt und dann der gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf überdestilliert, wobei fraktioniert aufgefangen wurde. Der erhaltene ungesättigte Kohlenwasserstoff bildete mit Äthylnitrit und Salzsäure kein festes Nitrosochlorid.

Der Siedepunkt des ungesättigten Kohlenwasserstoffs lag bei 186,5—187°,5

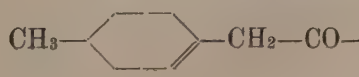
$d_{20} = 0{,}8120$, $n_D = 1{,}4546$ bei 20°

ber. für $C_{11}H_{20}$	gef.
M 50,24	50,75

Kondensation von 1,4-Methylzyklohexanon mit Azeton.

140 g Paramethylzyklohexanon und 72,5 g reinstes Azeton wurden in 600 ccm 5%iger Natriumäthylatlösung drei Tage stehen gelassen. Bei 87—88° ging unter 10 mm Druck das

1,4-Methylzyklohexenazeton.



in einer Ausbeute von 17% über. Nach der Reinigung durch das Semikarbazon hatte es folgende Eigenschaften: Siedepunkt 216—217°.

$d_{21} = 0{,}916$, $n_D = 1{,}4672$ bei 21°

ber. für $C_{10}H_{16}O$	gef.
M = 45,82	46,06

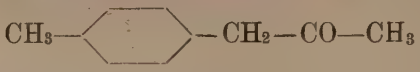
0,2207 g Semikarbazon gaben 0,5105 g CO_2 und 0,1798 g H_2O

ber. für $C_{10}H_{16}O$	gef.
C 63,11	63,09
H 9,16	9,11

Das ungesättigte Keton riecht etwas anisartig und ähnlich dem Δ^3-Tetrahydro-p-azethyltoluol, als dessen höheres Homologes man es betrachten darf. Das Semikarbazon schmilzt bei 122—123°. Das Oxim ist flüssig.

Nach dem Paalschen Verfahren reduziert, geht es über in das

1,4-Methylzyklohexylazeton.



Es siedet bei 214–215°.

$d_{21} = 0{,}8930$ $n_D = -1{,}4499$

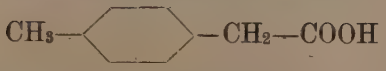
ber. für $C_{10}H_{18}O$	gef.
M = 46,22	46,33

0,1880 g gaben 0,5358 g CO_2 und 0,2016 g HO

ber. für $C_{10}H_{18}O$	gef.
C = 77,85	77,73
H = 11,77	11,99

Das Semikarbazon schmilzt bei 166°. Mit Hypobromid oxydiert, geht es über in die bei 73—74° schmelzende

1,4-Methylzyklohexylessigsäure [1]).



0,2514 g Silbersalz gaben 0,1034 g Ag

ber. für $C_9H_{15}O_2Ag$	gef.
Ag 41,03	41,13

0,283 g gaben 0,4311 g CO_2 und 0,1451 g H_2C

ber. für $C_9H_{15}O_2Ag$	gef.
C = 41,20	41,22
H = 5,75	5,72

Versuch einer Kondensation von Suberon mit Azeton.

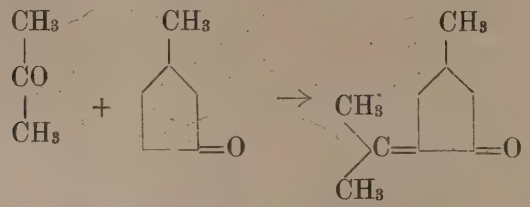
Dank der Liebenswürdigkeit Herrn Geheimrats Wallach standen mir 23 g dieses kostbaren Ketons zur Verfügung. Es wurde damit folgender Versuch gemacht: 23 g Suberon wurden mit 11 g Azeton in 120 ccm 5%iger Natriumäthylatlösung 4½ Tag erst in der Kälte, dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Flüssigkeit hatte sich währenddessen tief dunkelrot gefärbt zum Zeichen, daß Reaktion eingetreten war und sich schon viel höhere Kondensationsprodukte gebildet hatten. Es wurde dann, wie eingangs erwähnt, weiter verarbeitet. Bei 65—70° gingen unter 13 mm Druck bei der Vakuumfraktion der größte Teil über. Er wurde in das Semikarbazon verwandelt und zeigte nach Umkristallisation den Schmelzpunkt des Suberonsemikarbazons. Durch Regenerierung dieses Semikar-

1) Ann. **381** (1911) 95.

bazons wurden 12 g Suberon zurückgewonnen. Ein einfaches Kondensationsprodukt konnte bei der Vakuumdestillation nicht herausgearbeitet werden. Der Rückstand stellte, wie schon der Siedepunkt zeigte, weit höhere Kondensationsprodukte dar. Ein Keton von der Bruttoformel $C_{19}H_{16}O$ konnte nicht aufgefunden werden.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß bei einer Kondensation von Zyklopentanonen mit Azeton ungesättigte Ketone entstehen, die eine Isopropylidengruppe in α-Stellung zur Karbonylgruppe besitzen; es reagiert also der Sauerstoff des Azetons mit dem Wasserstoff einer der Karbonylgruppe benachbarten Methylengruppe unter Wasseraustritt. So bildet sich aus Zyklopentanon Orthoisopropylidenzyklopentanon und aus 1,3-Methylzyklopentanon ein Methyl-1-isopropyliden-4-zyklopentanon-3, das Isokampferphoron genannt wurde.



Aus diesen ungesättigten Ketonen entstehen nach dem Paalschen Verfahren durch Aufnahme zweier Atome Wasserstoff die gesättigten Verbindungen.

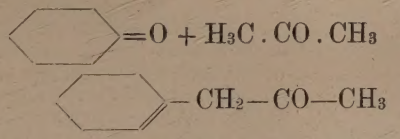
Durch oxydativen Abbau mit Chromsäure wurde die Struktur dieser Ketone festgestellt. Durch die Oxydation des Dihydroisokampferphorons wurde erst eine Ketosäure von der Formel

$$(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$$

erhalten, die bei weiterer Oxydation β-Methylglutarsäure lieferte. Damit ist die Metastellung der Isopropylgruppe zur Methylgruppe bewiesen.

Das inaktive Methylzyklopentanon wurde mit verschiedenen Aldehyden kondensiert und die Schmelzpunkte der entstandenen Verbindungen mit denen aus aktiven Methylpentanon dargestellten verglichen.

Die Sechsringketone geben bei der Kondensation mit Azeton keine isopropylierten Ringketone, wie beim Fünfringsystem; sondern es entstehen ungesättigte extra zyklische Ketone. Der Sauerstoff der Ringketone reagiert also mit zwei Wasserstoffatomen des Azetons unter Wasseraustritt. Die Doppelbindung liegt hier im Kern



Zyklohexanon und sämtliche einfach methylierte Zyklohexanone wurden in Untersuchung gezogen.

Durch Reduktion nach dem Paalschen Verfahren wurden die ungesättigten Ketone in die entsprechenden gesättigten übergeführt.

Durch Behandlung mit Hypobromit entstehen aus den gesättigten Ketonen die Zyklohexylessigsäuren. Sie wurden meist durch ihr Amid näher charakterisiert.

Aus Zyklohexylazeton und 1,3-Methylzyklohexylazeton wurden nach dem Grignardschen Verfahren tertiäre Alkohole dargestellt. Aus dem so entstandenen 1,3-Methylzyklohexyltrimethylkarbinol bildete sich bei Wasserabspaltung ein ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Alle dargestellten Ketone wurden durch ihr Semikarbazon und ihr Oxim teilweis auch durch ihre Benzylidenverbindung näher charakterisiert.

Bei der Einwirkung von Azeton auf Suberon konnte ein einfaches Kondensationsprodukt nicht aufgefunden werden.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung 5

Theoretischer Teil.

Kondensation von Fünfringketonen mit Azeton 7
Kondensation von Sechsringketonen mit Azeton 15
Kondensationsversuch von Suberon mit Azeton 23
Übersicht der dargestellten Ketone 24

Experimenteller Teil.

Allgemeines 27
Kondensation von Zyklopentanon mit Azeton 33
1,2-Isopropylidenzyklopentanon 34
1,2-Isopropylzyklopentanon 35
Kondensation von 1,3-Methylzyklopentanon mit Azeton . . 35
Isokampferphoron 36
Dihydroisokampferphoron 37
Oxydation des Dihydroisokampferphorons 38
Kondensation von 1,3-Methylzyklopentanon mit Aldehyden 41
Kondensation von Zyklohexanon mit Azeton 43
Zyklohexenazeton 43
Zyklohexylazeton 44
Oxydation des Zyklohexylazetons mit Hypobromit (Hexylessigsäure) 44
Zyklohexyltrimethylkarbinol 46
Kondensation von Orthomethylzyklohexanon mit Azeton . 47
Orthomethylzyklohexenazeton 48
Orthomethylzyklohexylazeton 49
Orthomethylzyklohexylessigsäure 49
Kondensation von Metamethylzyklohexanon mit Azeton . . 50
Metamethylzyklohexenazeton 50
Metamethylzyklohexylazeton 51
Metamethylzyklohexylessigsäure 52
Metamethylzyklohexyltrimethylkarbinol 52
Kondensation von Paramethylzyklohexanon mit Azeton . . 53
Paramethylzyklohexenazeton 53
Paramethylzyklohexylazeton 54
Paramethylzyklohexylessigsäure 55
Versuch einer Kondensation von Suberon mit Azeton . . 55

Zusammenfassung 56

Lebenslauf.

Ich, Wolff Frhr. von Rechenberg, bin geboren am 7. Januar 1889 zu Leipzig. Ich besuchte dort das König-Albert-Gymnasium, das ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte 2 Semester Chemie in München, wandte mich dann nach Leipzig, wo ich drei Semester arbeitete und ging Michaelis 1911 nach Göttingen, wo ich meine Studien abschloß.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren besucht:

In München: v. Goebel, Graetz, Hegi, Th. Paul, Voß.

In Leipzig: Beckmann, Le Blanc, Böttger, O. Fischer, Lamprecht, Rassow, Reckleben, Rinne, Schaum, Wundt.

In Göttingen: Borsche, Riecke, Tammann, Wallach.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.